

Con to US 4,334,876

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—59900

⑪ Int. Cl.³
C 14 C 3/08

識別記号

庁内整理番号
7327—4F

⑬ 公開 昭和56年(1981)5月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 皮革の製造方法

⑮ 特 願 昭55—115782

⑯ 出 願 昭55(1980)8月22日

優先権主張 ⑰ 1979年8月24日 ⑱ 米国 (U.S.)
⑲ 69470

⑳ 発 明 者 ウィリアム・クラーク・ベイヤ
ー
アメリカ合衆国ニュージャージー
州シヨート・ヒルズ・アパー
トメント3 ジー3 モリス・ター
ンパイク806

㉑ 発 明 者 ジェームス・ジョン・ホダー
アメリカ合衆国ペンシルバニア
州ドイルスタウン・アール・デ
イー1 フェリー・ロード1133

㉒ 出 願 人 ローム・アンド・ハース・コン
パニー
アメリカ合衆国ペンシルバニア
州フィラデルフィア・インディ
ペンデンス・モール・ウエスト
(番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

皮革の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 靴の底革、ベルト、革紐、バッグおよびケー
スに用いるに適する改良されたなめし革を製造す
るに際し、

1) 酸漬け処理を施した原皮、戻し処理を施し
た原皮および石灰漬け処理を施した原皮からなる
群から選ばれた1枚の湿潤原皮を準備し、

2) 工程1) で準備された原皮のpH調節を行な
い、4.5～5.5の範囲内の原皮のpHを得るように
し、

3) 工程2) からの原皮のpHを4.5～5.5に設
定および維持しながら、アクリル酸、メタクリル
酸、アクリル酸とメタクリル酸との混合物、なら
びにアクリル酸およびメタクリル酸からなる群か
ら選ばれた少くとも一員の大割合とアクリル酸の
アルキルエステルおよびメタクリル酸のアルキル
エステルからなる群から選ばれた少くとも一員の

小割合との混合物からなる群から選ばれた少くとも一員と一部硫酸化された不飽和乾性油とからなるモノマー混合物から重合したポリマーの水性分散液または溶液からなる第1なめし用組成物を、原皮の最初の湿潤重量基準で1～50重量部用いて、原皮に該組成物が浸透するまで原皮を処理し、

4) 工程3) からの原皮のpHを1.5～3.3に調節して第1なめし用組成物を使い果たし、かつ、次の第2なめし処理に最適なpHを得るようにし、

5) 工程4) からの原皮のpHを1～3.3に設定および維持しながら、原皮が所望程度になめされるまで、シオルレンマー尺度で計算して0～45%の塩基性度を有するジルコニウムなめし用化合物(ジルコニウムなめし用化合物の量は、原皮の最初の湿潤重量を基準にして、酸化物として計算して重量で約1.8～6.6%の量のジルコニウムとするに充分であること)からなる第2なめし用組成物を、原皮の最初の湿潤重量を基準にして5.5～20重量部用いて原皮を処理し、

6) 弱塩基の水溶液をなめし浴に加えて、工程

5) からのなめされた原皮を pH 3.5～5に中和し、そして

工程6)からのなめされた原皮を水で洗浄し、場合によっては、洗浄されたなめし原皮を他の補助剤でさらに処理し、そしてなめされた原皮を常法によつて乾燥する各段階を、一連の水溶性なめし浴中において行なうことを特徴とする、多段階式皮革なめし法。

(2) 原皮が、馬革、牛革、羊皮、山羊皮および豚皮からなる群から選ばれる上記(1)に記載の方法。

(3) 原皮が牛革である上記(2)に記載の方法。

(4) 原皮が豚牛の革である上記(3)に記載の方法。

(5) 第1なめし用組成物については、その使用量が原皮の最初の浸潤重量を基準にして3.5～10重量多であつて、アクリル酸およびメタクリル酸からなる群から選ばれる少くとも一員80～90重量部と一部硫酸化された乾性油からなる群から選ばれる少くとも一員20～10重量部とからなるモノマー混合物から重合したポリマーの分散液または溶液5～40重量多を含む水性分散液または

特開昭56-59900(2)

は溶液からなり、そして第2なめし用組成物については、その使用量が原皮の最初の浸潤重量を基準にして7～20重量多であつて、約0.5の塩基性度を有するジルコニウムなめし用化合物からなり、ジルコニウムなめし用化合物の量が、原皮の最初の浸潤重量を基準にして、酸化物として計算して重量で約2.3～6.6多の量のジルコニウムとするに充分である上記(1)に記載の方法。

(6) 原皮が豚牛の革であり、第1なめし用組成物が、約90重量部のメタクリル酸と約10重量部の硫酸化ヒマシ油とからなるモノマー混合物から重合したポリマーの固形分40多水溶液を7.5重量多含有し、そして第2なめし用組成物が、酸化物として計算して3.5多のジルコニウムを含む硫酸ジルコニウムなめし用化合物を12重量多含有する上記(5)に記載の方法。

6. 発明の詳細な説明

~~本発明は、靴の底革、ベルトおよび装具、ならびにバッグおよびケース用に適するなめし革の改良された製造方法に関する。~~

478 部

3

4-1

(7) 靴の底革、ベルト、革紐、バッグおよびケースに用いるに適する改良されたなめし革を製造するに際し、

1) 酸漬け処理を施した原皮、戻し処理を施した原皮および石灰漬け処理を施した原皮からなる群から選ばれる1枚の浸潤原皮を準備し、

2) 工程1)で準備された原皮の pH 調節を行ない、4.5～5.5の範囲内の原皮の pH を得るようにし、

3) 工程2)からの原皮の pH を4.5～5.5に設定および維持しながら、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸との混合物、ならびにアクリル酸およびメタクリル酸からなる群から選ばれる少くとも一員の大割合とアクリル酸のアルキルエステルおよびメタクリル酸のアルキルエステルからなる群から選ばれる少くとも一員の小割合との混合物からなる群から選ばれる少くとも一員と一部硫酸化された不飽和乾性油とからなるモノマー混合物から重合したポリマーの水性分散液または溶液からなる第1なめし用組成物を、

原皮の最初の浸潤重量基準で1～50重量多を用いて、原皮に該組成物が浸透するまで原皮を処理し、

4) 工程3)からの原皮の pH を1.5～3.3に調節して第1なめし用組成物を使い果たし、かつ、次の第2なめし処理に最適な pH を得るようにし、

5) 工程4)からの原皮の pH を1～3.3に設定および維持しながら、原皮が所望程度になめされるまで、緩衝された硫酸アルミニウムなめし用化合物または緩衝された硫酸アルミニウムなめし用化合物およびシヨルレンマー尺度で計算して0～45多の塩基性度を有するジルコニウムなめし用化合物の混合物(緩衝された硫酸アルミニウムなめし用化合物またはそれとジルコニウムなめし用化合物との混合物の量は、原皮の最初の浸潤重量を基準にして、酸化物として計算して重量で約1.8～6.6多の量のアルミニウムまたはアルミニウムとジルコニウムとの混合物とするのに充分であること)から選ばれた第2なめし用組成物を、原皮の最初の浸潤重量を基準にして5.5～20重量多を用いて原皮を処理し、

4-2

4-3

6) 弱塩基の水溶液をなめし浴に加えて、工程5)からのなめされた原皮をpH3.5～5に中和し、そして

7) 工程6)からのなめされた原皮を水で洗浄し、場合によつては、洗浄されたなめし原皮を慣用の補助剤でさらに処理し、そしてなめされた原皮を常法によつて乾燥する各段階を、一連の水性なめし浴中において行なうことを特徴とする。多段階式皮革なめし法。

(8) 靴の底革、ベルト、革紐、バッグおよびケースに用いるに適する改良されたなめし革を製造するに關し、

1) 酸漬け処理を施した原皮、戻し処理を施した原皮および石灰漬け処理を施した原皮からなる群から選ばれた1枚の浸潤原皮を準備し、

2) 工程1)で基準された原皮のpH調節を行い、4.5～5.5の範囲内の原皮のpHを得るようにし、

3) 工程2)からの原皮のpHを4.5～5.5に設定および維持しながら、アクリル酸、メタクリル酸またはアクリル酸とメタクリル酸との混合物か

らなる群から選ばれた単量体から実質的になる単量体混合物から重合したポリマーの水性分散液または溶液の5～40重量多を含む水性分散液または溶液からなる第1なめし用組成物を、原皮の最初の浸潤重量基準で1～50重量多を用いて、原皮に該組成物が浸透するまで原皮を処理し、

4) 工程3)からの原皮のpHを1.5～3.3に調節して第1なめし用組成物を使い果たし、かつ、次の第2なめし処理に最適なpHを得るようにし、

5) 工程4)からの原皮のpHを1～3.3に設定および維持しながら、原皮が所望程度になめされるまで、シヨルレンマー尺度で計算して0～45多の塩基性度を有するジルコニウムなめし用化合物または緩衝された硫酸アルミニウムなめし用化合物またはジルコニウムなめし用化合物と緩衝された硫酸アルミニウムなめし用化合物との混合物(ジルコニウムなめし用化合物または緩衝された硫酸アルミニウムなめし用化合物またはジルコニウムなめし用化合物と緩衝された硫酸アルミニウムなめし用化合物との混合物の量は、原皮の最初

4-4

4-5

の浸潤重量を基準にして、酸化物として計算して重量で約1.8～6.6多のジルコニウム、アルミニウムまたはジルコニウムとアルミニウムとの混合物とするのに充分であること)から選ばれた第2なめし用組成物を、原皮の最初の浸潤重量を基準にして5.5～20重量多を用いて原皮を処理し、

6) 弱塩基の水溶液をなめし浴に加えて、工程5)からのなめされた原皮をpH3.5～5に中和し、そして

7) 工程6)からのなめされた原皮を水で洗浄し、場合によつては、洗浄されたなめし原皮を慣用の補助剤でさらに処理し、そしてなめされた原皮を常法によつて乾燥する各段階を、一連の水性なめし浴中において行なうことを特徴とする。多段階式皮革なめし法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、靴の底革、ベルトおよび皮紐、ならびにバッグおよびケース用に適するなめし革の改良された製造方法に關する。

なお、本特許出願は、1979年8月24日に

出願されたアメリカ合衆国特許出願
第69,470号のCIP出願である。

4-6

4-7

各種の皮革類のなめしが、植物性なめし用組成物、動物性なめし剤、例えばクロムおよびジルコニウムなめし用化合物、および合成なめし用組成物〔シンタン(syntan)〕を包含する各種のなめし剤の適用により実施可能であることは、すでに公知である。植物性のなめし用組成物は、牝牛革からの靴底革、雄牛革からの室内家具および外套用皮革、仔牛の皮からの手袋用皮革等のごとき種々の生成なめし革の製造に、良好な効果を示しているが、当技術分野においては、耐摩擦性が改善され、水で抽出される物質量が低減し、強度が向上され、加工が容易で、化学薬品に対する抵抗性が改善され、そのうえ例えば、天然のなめし用抽出物およびフェノール性なめし剤のごとき有害ななめし用物質の使用排除およびなめし時間の短縮化が得られるような、改良された製品皮革およびその製造が依然として要望されている。

Rau および Somerville による米国特許第 2 8 2 6 4 7 7 号明細書に開示されているようなジルコニウム塩の使用により、ジルコニウム系

5

6、および 10 において、単一なめし剤として開示されている合成コポリマー性なめし用組成物を用い、酸漬け処理した仔牛の皮をなめして白色の製品皮革が得られると記載している。実施例 8 の説明によると、酸漬け処理した仔牛皮を予備なめしした後、塩基性硫酸ジルコニウムでなめし処理を行なっている。しかしながら、該特許の実施例 8 のごとくなめした比較的薄手の仔牛皮は、例えば軽量の夜会用の靴の甲皮のごとく厚さの薄いことが要求される皮革の製造には適していても、牝牛革からの底革のごとく、厚手の革から作る厚さが比較的厚いことを要求される皮製品の製造には向かないことは、皮のなめし業界の常識である。

V. S. Shapiro らは、Kosh.-Obuvn. Prom-st. の第 2 0 巻第 3 号第 2 9 ~ 3 0 頁 (1978 年) および Chem. Abs. 第 8.8 巻の 171813 p (1978 年) に、チタン-ジルコニウムなめし用化合物を用いて靴の底革のなめしを行なうことについて開示し、場合によつては、得られた製品をさらにシンタンで処理できると述べている。

7

特開昭 56-59900(4)

なめし剤の使用に付随することが従来から知られていた欠点のいくつかが克服された。

アクリル系のなめし剤は、多くの目的に通ずるが、これを用いると皮革の組織にもろさ (brittleness) とひび割れ (crackiness) が生じ、かつ、なめし剤の浸透が不定となる欠点がある。Rau による米国特許第 3 4 0 8 3 1 9 号明細書には、アクリル酸とメタクリル酸とそれらの混合物からの単位を含む合成アクリルポリマー性なめし剤の使用による改良効果が開示されており、それによると、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの混合物と硫酸化不飽和乾性油とを共重合させて作ったなめし用組成物を用いることにより、皮の組織にもろさとひびわれが生じる欠点が克服されている。該特許明細書、第 3 欄、第 21 ~ 22 行には、その特許の化合物を用いるなめし処理に關して、「このなめし処理の後、動物性のなめし、植物性のなめし、または合成なめし剤による処理を行ない得る」と概略的に記載されている。その第 3 ~ 5 欄に記載されている実施例 2、4、

6

K. M. Zurabyan らは、ソ連特許第 5 6 1 7 3 3 号明細書および Chem. Abs. 第 8 7 巻の 103388h (1977 年) に、ビームハウス処理 (beamhouse treatment) とハイド・ショルダー (hide shoulder) のなめし処理の方法について開示し、最初にクロム系なめし用組成物を用い、次に有機的なめし剤を用いている。このソ連の特許明細書の抄訳によれば、有機的なめし剤としては、フェノール系成分を含む植物性なめし剤が使用されている。

靴用底革、ベルトおよび革紐ならびにバッグおよびケースを製造するのに通ずる皮革の製造を、革を植物性のなめし剤組成物でなめし、そして場合により、なめし工程の最終段階で動物性のなめし剤および (または) シンタン類を用いて行なうことは皮革をなめす技術分野における常用手設である。

本発明の一つの目的は、皮革製品が、従来技術によつては得られなかつたような性状の有利な組合せ、または総合的な改良—例えば、外観、肉厚感 (fullness)、ひきしまり (firmness)、柔軟

8

性、弾性、耐摩擦性、引張り強度、加工の容易性、吸水性、収縮係数、水抽出可能物質の含有量、耐化学薬品性、軽重堅固性(light-fastness)および稠密性における改良の組合せ一によつて特徴づけられるような靴の底革、ベルトおよび革紐ならびにバッグおよびケースの製造に適する皮革の改良されたなめし方法を提供することである。本発明の方法によつて改良された製品なめし革を提供することが、本発明の別の目的である。本発明の方法で製造した製品なめし革から、加工製品としての靴の底革、ベルト、革紐、バッグまたはケースを提供することも、本発明のさらに別の目的である。

当業者には明白であろうが、上記の目的は以下に説明する本発明により達成される。すなわち、本発明は、靴の底革、ベルト、革紐、バッグおよびケース用に適当ななめし革を製造する多段階式なめし法であつて、

(1) 暖漬け処理を施した原皮(leather stock)、戻し処理を施した原皮および石灰漬け処理を施し

9

(5) 工程(4)からの原皮のpHを1~3.3に設定および維持しながら、原皮が所望程度になめされるまで、ショルレンマー尺度(Schorlemmer scale)で計算して0~4.5%の塩基性を有するジルコニウムなめし用化合物(ジルコニウムなめし用化合物の量は、原皮の最初の湿潤重量を基準として、成化物として計算して重量で約1.8~6.6%のジルコニウムとするに充分であること)からなる第2なめし用組成物を、原皮の最初の湿潤重量を基準として5.5~20重量%用いて原皮を処理し、

(6) 弱塩基の水溶液をなめし浴に加えて、段階(5)からのなめされた原皮をpH3.5~5に中和し、そして

(7) 工程(6)からのなめされた原皮を水で洗浄し、場合によつては、洗浄されたなめし原皮を慣用の補助剤でさらに処理し、そしてなめされた原皮を常法によつて乾燥する各工程を、一連の水性なめし浴中において行なうことを特徴とするものである。

別の観点においては、本発明の方法によつて製

11

特開昭56-59900(5)

た原皮からなる群から選ばれる1枚の湿潤原皮を準備し、

(2) 工程(1)で準備された原皮のpH調節を行ない、4.5~5.5の範囲内の原皮のpHを得るようにし、

(3) 工程(2)からの原皮のpHを4.5~5.5に設定および維持しながら、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸との混合物、ならびにアクリル酸およびメタクリル酸からなる群から選ばれる少くとも一員の大割合とアクリル酸のアルキルエステルおよびメタクリル酸のアルキルエステルからなる群から選ばれる少くとも一員の小割合との混合物からなる群から選ばれる少くとも一員と一部塩酸化された乾性油とからなるモノマー混合物から重合したポリマーの水性分散液または溶液からなる第1なめし用組成物を、原皮の最初の湿潤重量を基準として1~50重量%用いて、原皮に成膜物が浸透するまで原皮を処理し、

(4) 工程(3)からの原皮のpHを1.5~5.3に調節して第1なめし用組成物を使い果たし、かつ、次の第2なめし処理に最適なpHを得るようにし、

10

造した、改良された製品なめし革により、本発明は特徴づけられる。

さらに別の観点においては、本発明の方法によつて製造した製品なめし革を材料とした、加工製品としての靴の底革、ベルト、革紐、バッグまたはケースにより、本発明は特徴づけられる。

意外であり、かつ、驚異的なことであるが、なめし工程の種々の工程における慎重に制御されたpH条件の下において、原皮に対して多段階式なめし法を施し、その際、原皮の第1なめし処理を、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの混合物のうちの少くとも1種の100%もしくは少くとも大割合、および割合により、アクリル酸のアルキルエステルとメタクリル酸のアルキルエステルとからなる群から選ばれる1種もしくはそれ以上のモノマーと一部塩酸化不飽和乾性油とを含むモノマー混合物から重合したポリマー性なめし剤の水性分散液または溶液からなる公知のなめし用組成物を用い、他は常法によつて行ない、次いで、第2なめし処理、すなわち再なめし(retannage)

12

を、公知の塩物性なめし用組成物、特にシオルレンマー尺度で0~45多、好ましくは約0多の塩基性度を有するジルコニウムなめし用化合物を用い、他は常法によつて行なうことが可能であることを発見した。

本明細書に用いる「原皮」という語は、常法によつて石灰漬け、炭し処理または酸漬け処理を行なつた動物の皮革を意味する。本発明の方法に用いられる物質の量および百分率は、使用する個々の原皮の水分の差異に合わせて、記載の範囲内で調節する。

本発明の方法に用いる原皮は、任意の公知動物皮革から導かれたものであつてよい。革(hide)は牛または馬革でよく、そして皮(skin)は羊皮、山羊皮および豚皮であつてよい。牛革を本発明の方法に用いるのが好ましい。雄牛(steer)の革を本発明の方法に用いるのが最も好ましい。

当技術分野において周知の方法により、水性分散液または溶液の形で、pH 4.5~5.5、好ましくは4.7~5.2に保たれた原皮に塗布または接触さ

13

すは、本明細書の一部として参照すべきである。最初の浸潤原皮の重量を基準にして、この第1なめし用組成物は1~50重量多、好ましくは3.5~10重量多の量で使用する。組成物が完全に原皮に浸透するまで、この第1なめし用組成物に原皮を接触させる。

当技術分野における周知の方法により、pHを1~3.3、好ましくは1.5~2に設定および維持しながら、第1なめし操作からの原皮に塗布または接触させることにより、本発明の方法で用いられる第2なめし用組成物は、シオルレンマー尺度で0~45多、好ましくは約0多の塩基性度を有する任意の塩物性なめし用組成物、好ましくは任意のジルコニウムなめし用化合物とすることができ、好ましいジルコニウムなめし用化合物は、原皮の最初の浸潤重量を基準にして、酸化物として計算して約1.8~6.6重量多、好ましくは2.3~6.6重量多の量のジルコニウムとするに充分な量で用いる。第1なめし操作から得られる原皮は、所望の程度のなめしを得られるまで第2なめし用

15

特開昭56-59900(6)

せることにより、本発明の方法に使用される第1なめし用組成物は、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸との混合物、ならびにアクリル酸およびメタクリル酸のうちの少なくとも1種の大割合とアクリル酸のアルキルエステルおよびメタクリル酸のアルキルエステルのうちの少なくとも1種の小割合との混合物からなる群から選ばれたモノマー混合物および一部鹸化された不飽和乾性油から重合させた任意のポリマーまたはコポリマーであつてよい。本明細書においては、「大割合」とおよび「小割合」という用語は、モノマー混合物の重量に対してそれぞれ50多をこえるか、50多に満たないかを意味する。第1なめし用組成物については、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの混合物と一部鹸化された不飽和乾性油の少なくとも1種とのコポリマーからなることが好ましく、このなめし用組成物は、前掲のRauによる米国特許第3408319号明細書に開示されている型のものである。このなめし用組成物の調製および用法に関する本明細書の開示事

14

組成物と接触させる。

前述した条件に関する臨界的限定条件を固く守り、かつ、なめし操作の順序に従うことにより、従来の塩物性なめし操作で得られる製品における性能の総合的組合せを模倣する、靴の底革、ベルトおよび革紐ならびにバッグおよびケースの製造に適する製品なめし革が製造される。

原皮をなめす目的の下に、本発明に用いる第1なめし剤は、約5~40重量多の濃度で水に溶解させる。ポリマーを調製した際の水性分散液または溶液からポリマーを分離する必要のないことはいうまでもない。このような分散液または溶液は、なめし処理に用いるに所望の濃度に調節するだけでよい。塩化ナトリウムまたは硫酸ナトリウムのごとき塩を、適当な緩衝剤系と共に、いずれも慣用の濃度で第1なめし剤分散液または溶液に含有させて、第1なめし用組成物を得る。この第1なめし用組成物は、浸潤原皮の最初の重量を基準にして1~50重量多、好ましくは3.5~10重量多とするに充分な量で、任意の適当な浴

16

(vessel)、例えば慣用のなめし用ドラム、ビン(bin)または桶(vat)内に入れる。第1なめし用組成物の量は、第1なめし処理操作に用いる原皮が脱灰処理されたものか、戻し処理されたものかによつて異なることを理解すべきである。この第1なめし処理操作は、常法により、慣用温度で約4〜24時間、なめし用容器内で攪拌またはタンブリング処理して行なう。次に、原皮を収納したなめし浴(または液)中に、適当な量、例えば硫酸を加え、第1なめし用組成物を使い果たすまで得られた混合物を攪拌し、それにより第1なめし用組成物を原皮中に最大限に結合、すなわち「固定(fix)」させる。

次に、第1なめし処理操作の終つた原皮が収納されている容器に、第2なめし用組成物、好ましくはジルコニウムなめし用化合物を1回またはそれ以上に分けて添加する。この第2なめし処理は、所望のpHの最終なめし処理が得られるに要する時間をかけて、常法によつて容器を攪拌して行なう。

17

原皮の湿潤重量を基準にして約200重量部加える。この混合物を約5時間攪きませた後、1夜(約15時間)貯蔵する。この処理を行なつた後、脱灰アルカリ性溶液による革の浸透率は100%であり、原皮のpHは約4.75、そしてなめし浴(または液)のpHは約6.5となる。

次に、前掲のRauによる米国特許第3408319号明細書に記載の方法により調製した硫酸化ヒマン酸約10重量部およびメタクリル酸約90重量部からなるモノマー混合物から重合したポリマーを含むポリマー性なめし用組成物の固形分40%溶液が、最初の湿牛革の湿潤重量を基準にして7.5%含まれている溶液をなめし用容器に加える。なめし用組成物が原皮中に完全に浸透するまで、約2時間この混合物を攪きませ、その間原皮のpHを約4.75〜5、なめし浴(または液)のpHを約4.8に保つ。

次に、最初の湿牛革の湿潤重量を基準にして約1.5%の硫酸をなめし浴に加えて、液のpHを約2.8に調整し、それによりポリマー性の第1なめ

次に、例えば重炭酸ナトリウムのごとき中和な塩基または弱塩基の希薄水溶液を、原皮が入っている第2なめし処理容器に添加して、第2なめし操作の終つた生成物をpH約3.5〜5、すなわち原皮の自然pHまたは等電的(isoelectric) pH附近に中和する。

次に、充分になめし終つた原皮を水で完全に洗浄し、場合によつては、虫およびび防除剤(moldicide)で処理し、そして最後に常法による乾燥を行なつて、事後の加工処理に備える。

当業者が本発明を実施しやすいように、以下具体的な例をもつて本発明を説明するが、例中の部および百分率は、特記しない限り重量による。

実施例

なめし容器中に、pH約1.5〜1.75で完全厚みを有する湿牛革の丸ごとの脱灰処理原皮を準備する。この容器中に、10重量部の塩化ナトリウム溶液、6重量部のBorax(商標名)溶液、および1重量部の酢酸ナトリウム溶液を含む塩和(すなわち弱)アルカリ性緩衝水溶液を、最初の湿牛

18

し剤を使い果たし、かつ、事後の第2なめし処理に最適なpHを得る。

この後、緩衝液として計算して53重量部のジルコニウムおよびシヨルレンマー酸による塩基性度が約0%であるジルコニウム塩とするに充分な硫酸を含む硫酸ジルコニウムなめし用化合物を、最初の湿牛革の湿潤重量に対して12重量部用い、3等分してこれをなめし浴に添加し、一くなめされた湿牛革のpHを1.5〜1.75に、またなめし浴(または液)のpHを約1.2に保つ。得られた混合物を約2時間攪拌し、次いで1夜(約15時間)貯蔵すると、一くなめしの終つた湿牛革のpHに対する第2ジルコニウムなめし用組成物の浸透率は100%に達する。

次に、0.5%の重炭酸ナトリウムを含む水溶液を15分おきに注入することにより、最初の湿牛革の湿潤重量を基準にして8%の重炭酸ナトリウム水溶液を攪拌下のなめし浴に加えて、第2の最終なめしの終つた原皮の等電的pH附近まで成原皮を中和する。この最終液につつき、中和され

19

20

たなめし用組成物をさらに1時間攪拌すると、最終なめし処理のすんだ層皮革のpHは3.75~4.25となり、そしてなめし浴（または液）のpHは約4となる。

最終なめしの終った層皮革を次に水で完全に洗浄し、曲およびかび防除剤で処理してから常法によりクラスト（crust）乾燥を行なう。かくして得られた製品は、二次加工による靴の皮革、ベルト、革紐、バッグおよびケースの製造に供することができる。

本発明の例示的方法により製造したこの完全になめし処理の終った白色皮革と従来技術による植物性なめし工程によつてなめした層皮革との性能比較を行なつた結果を次の表に示す。

| 性 状 | 評 価 |
|---------------------------|-----|
| 外 観 | = |
| 肉厚感（ふくよかさ （plumpness）） | = |
| ひきしまり | = |
| 柔軟性／弾性 | = |

21

て性状向上度5°を示す。また、本発明による製品皮革は、従来技術の植物性なめし剤によるものに比較して、耐化学薬品性および経量堅固性における性状向上度が4°である。以上説明したごとく、従来技術による皮革に比べて優秀な品質を有する製品皮革が、本発明の方法を実施することによつて得られる。

代理人 渡 利 一 郎
外 4 名

23

特開昭56- 59900(B)

| | |
|--------|------|
| 耐摩滅性 | +++ |
| 引張り強度 | = |
| 加工容易性 | = |
| 吸水性 | ++ |
| 水抽出性 | +++ |
| 耐化学薬品性 | ++++ |
| 経量堅固性 | ++++ |
| 稠密性 | ++ |

=…性能同等、+…性能向上度1度、++…同2度、+++…同3度、++++…同4度を示す。

上記の表から、本発明の方法による製品皮革が、外観、肉厚感、ひきしまり、柔軟性、引張り強度、加工容易性および吸水性において、従来技術の植物性なめし剤によつてなめされた製品皮革に匹敵していることがわかる。植物性のなめし剤による皮に比較して、本発明による皮革は稠密性において性状向上度として約2°を示す。植物性なめし剤による従来の皮革に比べ、本発明による製品皮革は、耐摩滅性および水抽出性（水で抽出した場合における水溶性成分抽出による重量損失）におい

22

なお、本発明の別の態様においては、充分になめされた皮革製品は、第2の動物なめし用組成物として、(a)（開酸で）緩衝された硫酸アルミニウムなめし用化合物および(b)硫酸ジルコニウムなめし用化合物および緩衝された硫酸アルミニウムの等モル混合物が、前記の如く使用された硫酸ジルコニウムなめし用化合物の当量用いられる以外は、前記で例示した本発明の方法によつて製造される。この態様により造られた製品は、前記で例示した本発明の方法によつて造られた充分になめされた皮革の性質と同じ性質を有している。

本発明の更に別の態様においては、第1のなめし用組成物として、pH約4に中和されたメタクリル酸のポリマーを含む単量体組成物から重合されたポリマーの40%固体溶液の等モル量が使用される以外は、前記で例示した本発明の方法によつて製造される。この態様によつて造られた製品は、前記で例示した本発明の方法によつて造られた充分になめされた皮革の性質に匹敵する性質を有している。

24

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.